

EFFECTO DE PARÁMETROS DE PROCESO SOBRE MORFOLOGÍA, CRISTALINIDAD Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE PIEZAS DE PET Y PBT MOLDEADAS POR INYECCIÓN

Esparza-Juárez M. E.*, Yáñez-Flores I. G., Ramírez-Vargas E.

*Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Enrique Reyna H. #140
Saltillo Coah. Méx. 25253 Tel. 844 438 98 30 e-mail: esparzajm@posgrado.ciqa.mx*

Abstract

El desempeño mecánico de una pieza moldeada por inyección es afectado directamente por las propiedades intrínsecas del polímero y por las condiciones a las que es sometido durante su procesamiento. Se analizó el efecto del cambio en las condiciones de operación: velocidad de inyección, temperatura de fundido y tiempo de enfriamiento durante el moldeo por inyección sobre las propiedades de resistencia al impacto Izod y módulo de elasticidad bajo flexión de dos diferentes poliésteres comerciales: PBT y PET. Asimismo se determinó el grado de cristalinidad que se desarrolla en tres diferentes zonas de las piezas moldeadas: Centro, Media y Externa. El estudio de la cristalinidad se realizó mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (WAXD) y Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC). Para llevar a cabo el estudio se utilizó un diseño de experimentos factorial completo 2³.

Introducción

Un factor importante en las propiedades de una pieza moldeada por inyección es la morfología que desarrolla influida por el efecto de las diferentes variables que intervienen en un proceso, ya que ésta determina propiedades mecánicas importantes durante su desempeño, tal como el módulo de elasticidad y la resistencia al impacto (Kong y Hay, 2002), (Isayev y col., 1995), (Fujiyama y col., 2002); estas variables pueden ser, entre otras: velocidad del husillo, temperatura del molde, presión, tiempos de sostenimiento y enfriamiento. Un aspecto importante a considerar es el esfuerzo que se induce sobre el fundido al ser moldeado por inyección, así como las diferentes velocidades de enfriamiento desde la superficie hasta el centro en las piezas moldeadas, que promueven la formación de una estructura núcleo-coraza (Hobbs y Pratt, 1975); estos autores encontraron que a mayor espesor de coraza la resistencia al impacto se incrementó en piezas de PBT. Kantz y col. (1972), analizaron el efecto de la temperatura de fundido y de la presión de inyección en polipropileno isotáctico y obtuvieron espesores de coraza menores a mayor temperatura de fundido y viceversa. Por otra parte, Fujiyama y col., 2002 encontraron en su estudio con polipropileno lineal (PP), que el módulo de elasticidad en flexión se incrementó con el aumento en el espesor de la coraza.

En el presente estudio se analizó el efecto del cambio en las condiciones de procesamiento: temperatura de fundido, velocidad de inyección y tiempo de enfriamiento en piezas moldeadas por inyección de polibutilentereftalato (PBT) y polietilentereftalato (PET). En estos poliésteres, el diferente tamaño de sección alifática (cuatro y dos grupos metilénicos respectivamente), marca diferencias entre ellos como la temperatura de fusión y de cristalización, mayor para el PET y la velocidad de cristalización, mayor en el PBT (Gilbert y Hybart, 1972). Se evaluó el grado de cristalinidad que se desarrolla en tres diferentes profundidades en la pieza, identificadas como zona Externa, Media y Centro y se determinaron la resistencia al impacto Izod y el módulo de elasticidad bajo flexión en probetas con el objetivo de establecer una correlación entre el nivel de cristalinidad desarrollada en las piezas moldeadas con sus propiedades mecánicas mediante un diseño de experimentos factorial completo de tres factores con dos niveles.

Sección Experimental

Materiales Se utilizaron dos poliésteres comerciales, PBT Crastin® S600F20 de DuPont™, con índice de fluidez de 20.33 gr/10 min a 250°C y 2.16 Kg y PET 3301 de KOSA, con índice de fluidez de 25.06 gr/10 min. Ambas resinas fueron secadas durante antes de su procesamiento a 100°C.

Métodos de Preparación Para la obtención de las muestras se utilizó un equipo de inyección marca Battenfeld con capacidad de cierre de 169 toneladas, modelo TM 1600/750 con un molde de colada fría con cavidades para pruebas de tensión, resistencia al impacto y flexión. Se establecieron los límites de operación mínimo y máximo de la temperatura de fundido, tiempo de enfriamiento y velocidad de inyección. (Whelan y Goff) que se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1. Niveles de Operación de los Parámetros de Procesado para PBT y PET

POLÍMERO	TEMP. DE FUNDIDO (°C)		TIEMPO DE ENF. (s)		VEL. DE INYECC. (%)	
	NIVELES					
	-	+	-	+	-	+
PBT	240	260	15	25	60	80
PET	260	290	30	40	50	80

La identificación de las corridas y las combinaciones de condiciones establecidas para los dos poliésteres son las que se muestran en la Tabla 2 para PBT y PET.

Tabla 2. Condiciones de Procesamiento de (a) PBT y (b) PET

CORRIDA	CONDICIONES DE OPERACIÓN			CORRIDA	CONDICIONES DE OPERACIÓN		
	A:T.Fun. °C	B:t.Enf. s	C:V.Iny. %		A:T.Fun. °C	B:t.Enf. s	C:V.Iny. %
1	240	15	60	8	290	40	80
2	260	15	60	1	260	30	50
6	260	15	80	5	260	30	80
3	240	25	60	3	260	40	50
8	260	25	80	7	260	40	80
4	260	25	60	2	290	30	50
7	240	25	80	4	290	40	50
5	240	15	80	6	290	30	80

(a)

(b)

Técnicas de Caracterización Se obtuvieron imágenes de la morfología de las muestras con un Microscopio Electrónico de Barrido TOP CON-SM 510 con un detector de electrones secundarios EDAX y distancia de trabajo de 18 mm. Las muestras fueron obtenidas a partir de probetas para pruebas de flexión fracturadas en Nitrógeno líquido y preparadas para su análisis con recubrimiento de oro-paladio.

Para la caracterización fisicoquímica se obtuvieron las muestras, de las zonas Externa, Media y Centro, de probetas para ensayos de flexión de acuerdo a la Fig. 1.

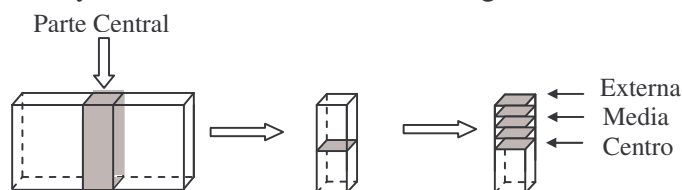


Fig. 1. Preparación de muestras para caracterización Fisicoquímica.

El nivel de cristalinidad fue analizado con un difractómetro Siemens modelo D5000. Los cortes de las probetas se barrieron de 5 a 45 en 2θ a una velocidad de 3.0 s/paso; los datos se recolectaron en intensidad relativa con una intensidad de 25 mA y un voltaje 35 kV. La evaluación de la cristalinidad se realizó utilizando el software del equipo SIEMENS Diffrac AT versión V3.2 SOCABIM.

Las propiedades térmicas fueron analizadas en un calorímetro TA Instruments 2920 y celda DSC estándar calibrada con estándares de In y de Sn utilizando DSC y MDSC.

Propiedades Mecánicas: El módulo de flexión fue determinado en una máquina universal Instron modelo 4301 de acuerdo al ASTM D790-98 en un sistema de tres puntos a temperatura ambiente y separación entre soportes de 5.08 cm, velocidad de mordazas de 0.31 mm/min y celda de 50 kN.

La resistencia al impacto Izod se caracterizó en un probador de impacto Izod y Charpy Custom Scientific Instruments modelo 137D-149 bajo al ASTM D256 acondicionadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad. Las probetas fueron maquinadas en un Notcher Equipment Custom Scientific Instruments modelo CSI-93E.

Resultados y Discusión

La Fractura de las muestras de PBT exhibe una morfología (Fig. 2) más homogénea en (c), correspondiente a la región Centro, debido a que en ésta las cadenas permanecen a mayor temperatura por más tiempo en relación a las regiones Media y Externa.

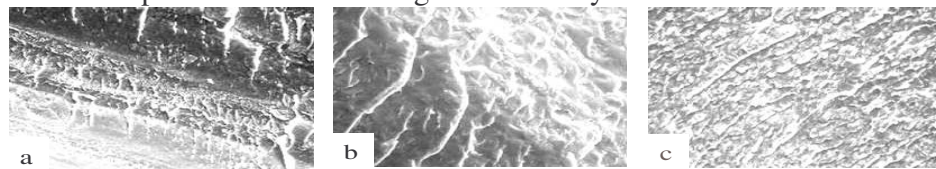


Fig. 2. Microfotografías (500x) de las diferentes regiones en una probeta de PBT (a) Externa (b) Media (c) Centro.

El PET (Fig. 3) presenta diferencias notables en las tres zonas, especialmente en la Externa. En esta región la superficie de la fractura muestra líneas de flujo más pronunciadas, las cuales indican que, debido a la baja velocidad de cristalización del PET, al entrar en contacto con la pared fría del molde, las cadenas solidificaron predominantemente en estado amorfo o con una cristalinidad mínima.

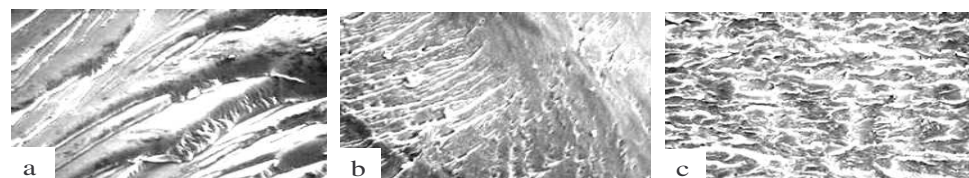


Fig. 3. Microfotografías (500x) de las diferentes regiones en una probeta de PET (a) Externa (b) Media (c) Centro.

Los resultados de los análisis de difracción de rayos X indican que todas las regiones en las muestras de PBT poseen cristalinidad y que ésta es siempre mayor en las regiones Centro y Media (Fig. 4).

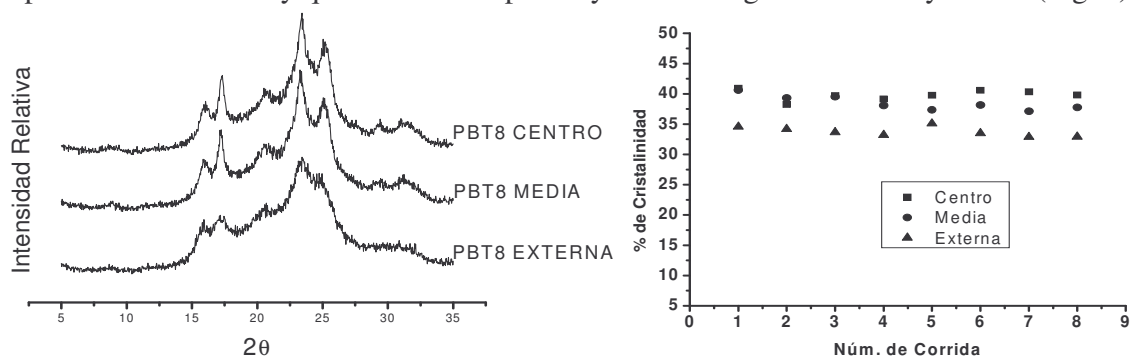


Figura 4. Difractogramas y Cristalinidad de PBT.

En el PET, la máxima cristalinidad se encuentra siempre en la región Centro; la cristalinidad en la región Externa es muy baja, exhibiendo únicamente un halo amorfo (fig. 5), lo cual confirma la morfología observada por SEM.

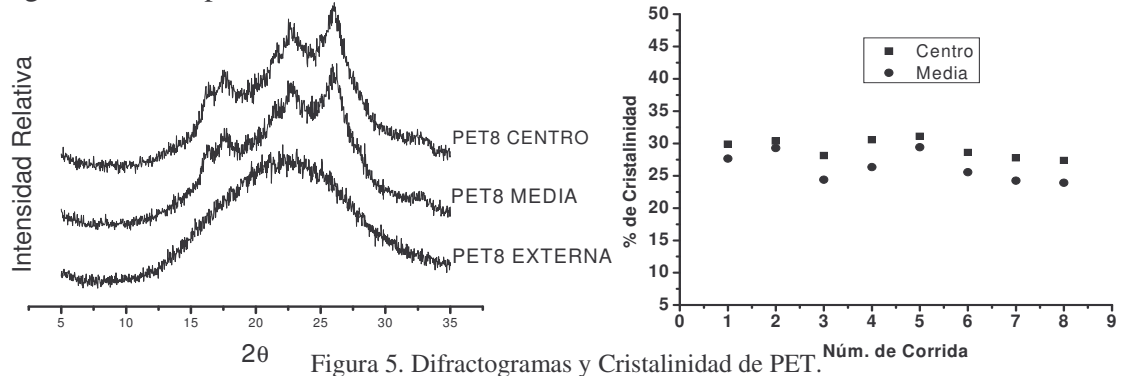


Figura 5. Difractogramas y Cristalinidad de PET.

El PET, analizado por DSC, presenta cristalización fría en función de las condiciones de procesamiento y de las diferentes regiones estudiadas (figura 6). Tanto el PBT como el PET presentaron recrystalización (MDSC) durante la fusión (Fig. 6 a y b).

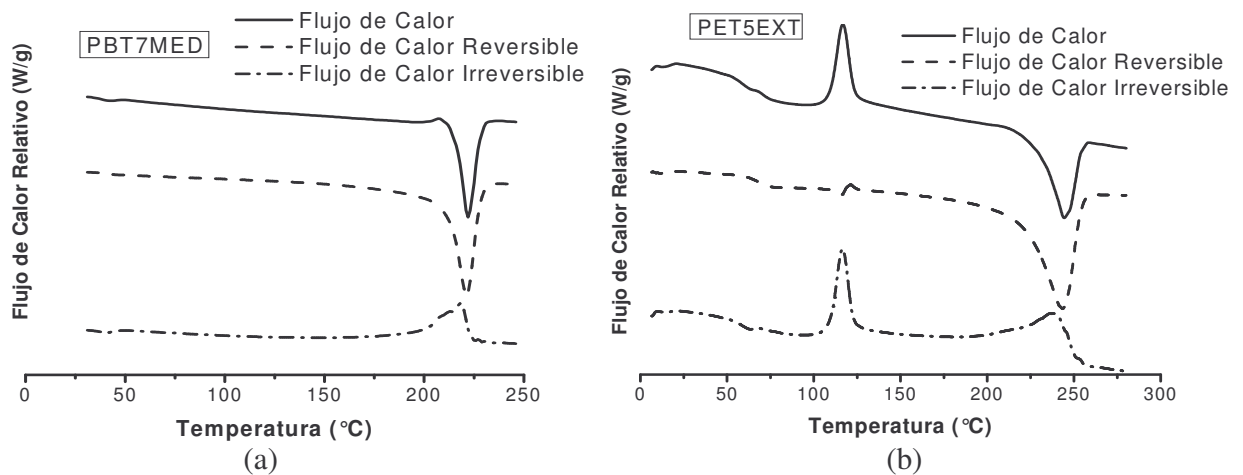


Fig. 6. Termogramas de MDSC (a) PBT y (b) PBT

Propiedades Mecánicas

La resistencia al impacto Izod en el PBT (Tabla 3) no muestra una diferencia importante bajo el efecto de los tres parámetros considerados. El mayor efecto lo mostró el tiempo de enfriamiento seguido por la velocidad de inyección; por otra parte, para el módulo de elasticidad se muestra la influencia de la velocidad de inyección.

Tabla 3. Efecto del cambio en los parámetros de Operación sobre las Propiedades Mecánicas del PBT

Niveles	RESISTENCIA AL IMPACTO			MÓDULO DE FLEXIÓN		
	A T. de Fund.	B t. de Enf.	C Vel. Iny.	A T. de Fund.	B t. de Enf.	C Vel. Iny.
1 (+)	36.83	36.45	36.70	1855.76	1841.19	1836.49
2 (-)	39.14	39.52	39.27	1874.84	1889.41	1894.11
Diferencia	-2.315	-3.07	-2.57	-19.09	-48.21	-57.62
%	5.9	7.8	6.5	1.01	2.6	3.04

En el PET, la velocidad de inyección y la temperatura de fundido tienen efectos similares (Tabla 4). Sin embargo, la respuesta es opuesta a lo observado en el PBT, en el que el incremento en la temperatura de fundido y el tiempo de enfriamiento producen un aumento en la resistencia al impacto. El módulo de elasticidad puede considerarse que permaneció sin cambio dentro de los límites de operación seleccionados.

Tabla 4 Efecto del Cambio de las Variables de Operación sobre las Propiedades Mecánicas del PET

Niveles	RESISTENCIA AL IMPACTO			MÓDULO DE FLEXIÓN		
	A T. de Fund.	B t. de Enf.	C Vel. Iny.	A T. de Fund.	B t. de Enf.	C Vel. Iny.
1 (+)	14.63	13.97	11.79	2228.80	2212.93	2212.053
2 (-)	11.87	12.52	14.72	2227.64	2243.51	2243.91
Diferencia	2.76	1.45	-2.93	1.16	-30.58	-31.38
%	18.86	10.37	19.90	0.05	1.36	1.35

Conclusiones

Los cambios en las condiciones de operación, seleccionadas para el presente estudio, no afectaron de manera significativa el grado de cristalinidad desarrollado durante las diferentes corridas. Sin embargo, se observan diferencias en la cristalinidad de las diferentes zonas analizadas (Externa, Media y Centro); estas diferencias fueron más evidentes en las muestras de PET. En éste, la zona Externa se presentó amorfa y durante el calentamiento presentó diferentes cristalinidad fría en función de la zona analizada. En el PBT el tiempo de enfriamiento y la velocidad de inyección mostraron mayor efecto sobre el comportamiento mecánico: resistencia al impacto y módulo de elasticidad. En el PET la velocidad de inyección tuvo mayor efecto sobre la resistencia al impacto. Los cambios en las condiciones de procesamiento afectaron, en mayor grado, la cristalinidad y la resistencia al impacto en el PET.

Bajo las condiciones de operación seleccionadas, no fue posible establecer una relación directa de las cristalinidades desarrolladas en las diferentes zonas con alguna de las propiedades mecánicas analizadas

Referencias

- 1 Daly, H. Ben, K. C. Cole, B. Sanschagrin y K. T. Nguyen, *Polymer Engineering Science* **1999**, 39, No. 10, **1982**
- 2 Hobbs, S. Y. y and C. F. Pratt, *Polyme*, **1975**, 16, **462**
- 3 Hobbs, S. Y. y C. F. Pratt, *Journal of Applied Polymer Science* **1975**, 19, **1701**
- 4 Stein, R. S. y Misra, *J. Polym. Phys. Ed.* **1980**, 18, **327**
- 5 Whelan, Tony y John Goff, “*The Dynisco Injection Molders Handbook*”, First edition Sponsored by Dynisco Inc. 1991
- 6 Kong, Y y J. N. Hay *Polymer* **2002**, 43, **3873**
- 7 Chuah, Hoe H., *Polymer Engineering and Science* **2001**, 41, No. 2, **308**
- 8 Isayev, I. y T. W Chan, M. Gmerek and K. Shimojo *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, 55, **821**
- 9 Gilbert, Marianne y F. J. Hybart, *Polymer* **1972**, 13, **327**
- 10 Fujiyama, Mitsuyoshi y Yoshiyuki Kitajima, Hitoshi Inata, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 84, **2142**